

LE PARFUM DE L'ANANAS

par **L. BENEZET**

INGÉNIEUR-CHIMISTE LICENCIÉ ÈS-SCIENCES

et **G. IGOLEN**

INGÉNIEUR-CHIMISTE DOCTEUR ÈS-SCIENCES

Le nombre des constituants pouvant être employés dans la préparation d'un arôme artificiel « ananas » est considérable. Quelques corps de synthèse, décrits dans plusieurs brevets, possèdent cette note caractéristique ; mais la plupart n'ont pas encore été identifiés dans l'essence naturelle. La composition de cette dernière présente une variation assez importante d'une saison à l'autre.

Déjà en 1558, le père André TREVET (Fruits d'Outre-Mer, n° 8, avril 1946, 231) décrivait que l'ananas était un fruit « remarquablement fin aussi bien à cause de sa saveur que pour son goût qui est délectable, tel un sucre, et même plus encore ». Par là suite, l'ananas qui est un des fruits les plus suaves et les plus délicieux produits par la nature féconde, fut l'objet d'une culture considérable dans presque tous les pays tropicaux, au point de venir, dans le commerce mondial des fruits, au troisième rang, après les bananes et les agrumes !

L'ananas mûr à point est un des fruits les plus savoureux qui existe. Mais au moment de sa saveur optimum, il ne peut être expédié à cause de sa fragilité bien connue : il s'altère facilement à la chaleur, par suite d'une fermentation rapide. Les producteurs ont donc estimé que le moyen le plus sûr et le plus pratique de conserver au maximum cette saveur et ce parfum inégalés, était de mettre l'ananas en boîte au moment de sa maturité. Les conserves d'ananas peuvent se présenter sous des formes très diverses et notamment en tranches, en tranches cassées, en marmelades, en jus. Les conserves de jus extrait de l'ananas entier sont certainement celles dont l'arôme est le plus délicat, le plus naturel. Par contre, cet arôme est relativement faible et fragile, et par suite coûteux pour certains emplois, en confiserie, en liquoristerie et dans l'industrie des boissons gazeuses, où il subit souvent l'action d'une température assez élevée, et où il est employé parfois en présence de milieux éminemment fermentescibles.

Aussi les spécialistes de l'alimentation se sont ingénies depuis longtemps à imiter, ou à reconstituer

l'arôme de l'ananas au moyen de produits aromatiques de synthèse, plus ou moins bouquetés par des produits naturels. Les plus employés de ces produits de synthèse sont des esters comme l'acétate d'amyle, le butyrate d'éthyle, le butyrate d'amyle, le sébaçate d'éthyle, les esters pélargoniques, et des produits à fonctions diverses comme la vanilline, l'acétaldéhyde, l'acide butyrique, etc.

A titre d'exemple, nous donnons ci-dessous quelques formules d'ananas synthétiques qui furent employés pendant longtemps et dont on trouve des variantes infinies dans tous les manuels pratiques de parfumerie, ainsi que dans les revues techniques de cette branche.

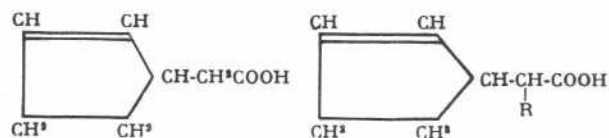
FORMULE I		FORMULE II	
Butyrate d'éthyle ...	300	Acétaldéhyde	10
Butyrate d'amyle ...	460	Chloroforme	10
Acétate d'éthyle ...	225	Butyrate d'amyle...	100
Acétate d'amyle....	65	Butyrate d'éthyle ...	50
Sébaçate d'éthyle ...	12	Glycérine	30
Pélagonate d'éthyle.	20	Butyrate de cyclo-	
Vanilline	8	hexanol	50
Acide butylique....	10	Vanilline	5
FORMULE III		FORMULE IV	
Essence de Néoli ...	35	Butyrate d'éthyle ...	250
Ethylvanilline	10	Formiate d'amyle ...	100
Butyrate d'éthyle ...	30	Butyrate d'amyle ...	150
Pélagonate d'éthyle.	100	Formiate de benzyle.	30
Butyrate de cyclo-		Sébaçate d'éthyle....	30
hexanyle	50	Vanilline	10
Formiate d'amyle ...	20	Cinnamate de benzyle	5
Acétaldéhyde.....	5	Aldéhyde anisique ..	5

Il faut bien le dire, ces arômes d'ananas n'avaient qu'une lointaine ressemblance avec l'arôme naturel.

Il y a une quinzaine d'années, un progrès considérable fut obtenu par l'obtention d'esters aromatiques normaux.



En effet, la Compagnie de Béthune décrivait dans un brevet (n° 728998, demandé le 6 mars 1931) un procédé de préparation de dérivé des acides Δ_2 -cyclopenténylacétiques et Δ_2 -cyclopenténylacétiques substitués.



La Société demanderesse constatait que certains esters de ces acides obtenus avec des alcools aliphatiques et aromatiques ou avec des phénols avaient des propriétés permettant leur emploi en parfumerie.

Dans une première addition à ce brevet (n° 42143, demandée le 2 février 1932) cette Société indique que

l'estérification d'alcools à poids moléculaires élevés comme l'alcool octylique secondaire, le citronellol, le linalol, le bornéol, l'isobornéol, les méthylcyclohexanols, apporte des odeurs nouvelles. Elle signale également la substitution en α dans l'acide Δ_2 -cyclopenténylacétique d'un groupe phénylique, donne des caractéristiques plus intéressantes aux odeurs déjà obtenues, et que la position de la double liaison dans le noyau pentacarboné n'a guère d'influence sur la note odorante des divers composés aromatiques obtenus.

Enfin, la Compagnie de Béthune, dans un brevet allemand (Patent Schrift n° 580450, Klasse 23a, groupe 6, du 21 février 1932) donne la bibliographie des esters cyclopenténylacétiques et de leurs dérivés, déjà connus dans la littérature. Ce brevet signale que cette dernière ne fournit aucune indication sur le pouvoir osmogène du noyau cyclopenténylique qui est très supérieur à ceux des acides gras, ayant le même nombre d'atomes de carbone. Il décrit ensuite un grand nombre d'esters obtenus à partir de l'acide Δ_2 -cyclopentényl acétique, de ce même acide substitué en α par des radicaux différents.

La plupart de ces esters qui étaient inconnus, présentent des notes aromatiques extrêmement intéressantes d'ananas, de pomme, de rhum, d'eaux-de-vie, etc.

C'est ainsi que les cyclopenténylacétates de thymyle, de terpényle, de cyclohexyle, ainsi que les bis- Δ_2 -cyclopenténylacétates de méthyle et de sec-octyle possèdent un arôme d'ananas présentant les mêmes nuances qui différencient l'arôme naturel du fruit à ses différents stades de maturité. De ces importantes recherches naquirent aussitôt des aromes artificiels d'ananas qui, employés seuls, ou en mélange avec les anciennes

compositions artificielles, constituèrent un très grand progrès par rapport à ces dernières.

C'est en 1940 que des savants américains entreprirent les premières recherches sur la composition qualitative et quantitative du parfum de l'ananas (A.J. Haagen-Schmidt, J.G. Kirchner, A.N. Prater et C.L. Deesy, J. Am. Chem. Soc., **67**, 10-10-1945, 1646) et essayèrent d'établir une corrélation entre les constituants volatils et l'arôme. L'arôme des fruits changeant suivant l'époque de la maturité (ceux mûris en été sont plus doux et plus fruités) les fruits provenant des récoltes d'été et des récoltes d'hiver furent étudiés séparément.

Les ananas examinés étaient des fruits frais de la variété douce « Cayenne » fournis par le célèbre Institut de Recherches de l'Ananas de Hawaï. 1161 kg. de fruits épluchés de la récolte d'été, provenant de

1.611 kg. de fruits entiers, furent coupés en petits morceaux et distillés en ballons Pyrex de 12 litres, sous un vide de 20 mm de Hg, en maintenant la température au-dessous de 40°. Le distillat fut condensé dans une suite de réfrigérants, refroidis énergiquement (mélange glace + sel, puis neige carbonique, puis air liquide). 995 kg. de fruits d'hiver épluchés, provenant de 1.450 kg. de fruits entiers, furent traités de façon analogue.

Le rendement en huile essentielle est extrêmement faible, les fruits d'été beaucoup plus aromatiques, étant plus riches que les fruits d'hiver. Les rendements obtenus furent les suivants :

Fruits d'été 190 mg par kg. d'ananas.

Fruits d'hiver 15,5 mg par kg. d'ananas.

Les distillats étudiés systématiquement par les méthodes classiques donnèrent les résultats suivants, exprimés en mg par kg. de fruits.

Composés volatils	Fruits d'hiver	Fruits d'été
Acétate d'éthyle	2,91	119,6
Acétaldéhyde	0,61	1,35
Isocaproate de méthyle	1,4	—
Isovalérate de méthyle	0,6	—
n-valérate de méthyle	0,49	—
Caprylate de méthyle	0,75	—
Ester méthylique d'un hydroxyacide à 5 atomes de carbone	traces	—
Alcool éthylique	—	60,5
Isovalérate d'éthyle	—	0,39

Composés volatils	Fruits d'hiver	Fruits d'été
Méthyl n-propylcétone	—	traces
Acrylate d'éthyle	—	0,77
n-caproate d'éthyle	—	0,77
Acide acétique	—	0,49
Ester éthylique d'un acide non saturé en C ⁵	—	1,08
Ester méthylique d'un acide non saturé en C ⁵	—	0,68
Ester éthylique d'un acide cétonique en C ⁵	—	traces
b-méthylthiolpropionate de méthyle	1,07	0,88

En résumé, le rendement plus élevé de l'huile essentielle des fruits d'été provient surtout des parties volatiles de l'essence (acétate d'éthyle et alcool éthylique). Tous les esters identifiés dans l'essence des fruits d'hiver sont des dérivés méthyliques (à l'exception de l'acétate d'éthyle) alors qu'un seul ester méthylique a été trouvé dans l'essence des fruits d'été. La teneur en produit sulfuré est pratiquement la même dans les deux essences (environ 1 mg par kg. de fruits).

La recherche de l'azote a été négative dans les deux huiles essentielles.

Cette courte analyse des récents travaux américains n'a mis en évidence aucun corps chimique sensationnel. Ils apporteront néanmoins aux spécialistes de l'alimentation quelques idées nouvelles, qui moderniseront et rendront plus agréables les anciennes formules d'arome ananas, qui reste encore un mystère de la nature.